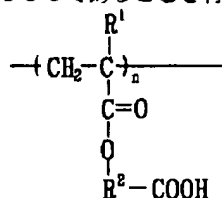


【特許請求の範囲】

* 重合体。

【請求項1】 一般式(1)で表され、重量平均分子量が、1,000~500,000であることを特徴とする*

【化1】



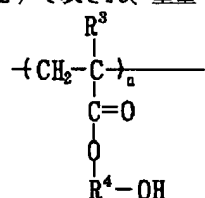
(1)

式(1)において、R¹は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。

10※が、1,000~500,000であることを特徴とする重合体。

【化2】

【請求項2】 一般式(2)で表され、重量平均分子量※



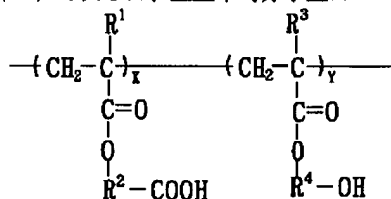
(2)

式(2)において、R³は水素原子又はメチル基、R⁴は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。

20★が、1,000~500,000であることを特徴とする重合体。

【化3】

【請求項3】 一般式(3)で表され、重量平均分子量★

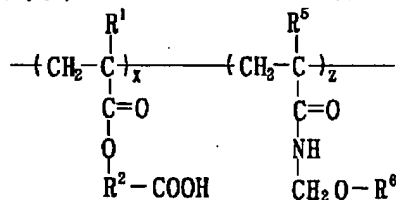


(3)

式(3)において、R¹、R³は水素原子又はメチル基、R²、R⁴は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。また、x、yは、繰返し単位の存在個数比を表し、x+y=1、0<x<1、0<y<1である。

30☆【請求項4】 一般式(4)で表され、重量平均分子量が、1,000~500,000であることを特徴とする重合体。

【化4】



(4)

式(4)において、R¹、R⁵は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基、R⁶は、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を表している。また、x、zは、繰返し単位の存在個数比を表し、x+z=1、0<x<

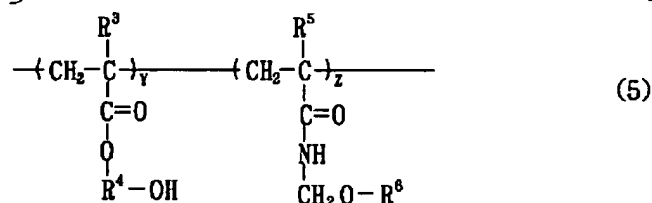
◆1、0<z<1である。

【請求項5】 一般式(5)で表され、重量平均分子量が、1,000~500,000であることを特徴とする重合体。

【化5】

3

4

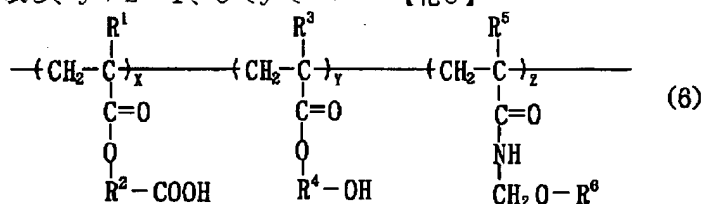


式(5)において、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $y+z=1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

*1、 $0<z<1$ である。

【請求項6】 一般式(6)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴とする重合体。

【化6】

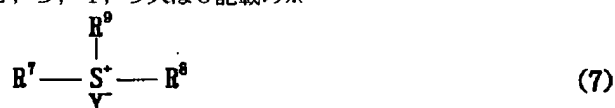


式(6)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

※重合体と、光を受けると酸を発生する光酸発生剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅型ネガレジスト。

【請求項8】 前記光酸発生剤は、一般式(7)で表されるスルホニウム塩化合物であることを特徴とする請求項7記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化7】



式(7)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は Z-SO_3^- で表される対イオンを表す。対イオン Z-SO_3^- において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1～6)、アルキル

★キル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【請求項9】 前記光酸発生剤は、一般式(8)で表されるヨードニウム塩化合物であることを特徴とする請求項7記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化8】

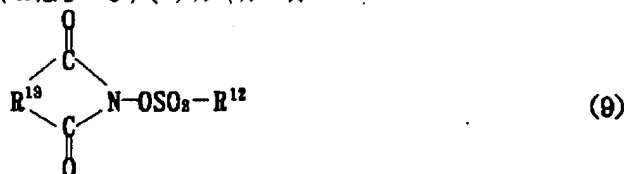


式(8)において、 R^{10} 、 R^{11} は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は Z-SO_3^- で表される対イオンを表す。対イオン Z-SO_3^- において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1～6)、アルキル

☆基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

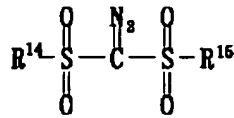
【請求項10】 前記光酸発生剤は、一般式(9)で表されるイミド化合物であることを特徴とする請求項7記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化9】



5

式(9)において、 R^{12} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、 R^{13} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。



*

6

*【請求項11】 前記光酸発生剤は、一般式(10)で表されるジアゾ化合物であることを特徴とする請求項7記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化10】

(10)

式(10)において、 R^{14} 、 R^{15} ：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ環式炭化水素基を表す。

【請求項12】 前記重合体を70～99.8重量部、前記光酸発生剤を0.2～30重量部含有してなることを特徴とする請求項7記載の化学増幅型ネガレジスト。

【請求項13】 請求項7, 8, 9, 10, 11又は12記載の化学増幅型ネガレジストを基板上に塗布する工程と、得られたレジスト膜を180～220nmの波長の光でパターンニング露光する工程と、露光済みの前記レジスト膜に加熱処理を施す工程と、加熱処理後の前記レジスト膜を現像する工程とを有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、重合体、これを含有する化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法に係り、詳しくは、ArFエキシマレーザ光等を露光光源とする短波長光フォトリソグラフィ技術に用いて好適な重合体、これを含有する化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】DRAM (Dynamic Random Access Memory) 等の半導体デバイスのより一層の高密度化、高集積化を達成するには、今日、ハーフミクロンオーダまでの微細加工を実現できるまでに進展したフォトリソグラフィ技術のさらなる進歩が不可欠である。この種のフォトリソグラフィ技術において、パターンの微細化を進める有力な手段の一つとして、露光用光源の短波長化を挙げることができる。このような観点から、加工寸法が0.25μm以下の256MビットDRAMの量産プロセスには、これまでの高圧水銀灯のg線(波長=483nm)、i線(波長=365nm)に変わり、より短波長であるKrFエキシマレーザ光(波長=248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、さらに微細な加工技術を必要とする、加工寸法が0.18μm以下の1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造には、KrFエキシマレーザ光(波長=248nm)でも短波長の条件を満たさなくなるため、さらに波長の短いArFエキシマレーザ光(波長=193.4nm)の利※50

10※用が提案されている。しかし、いずれにしても、エキシマレーザでは、レーザ発振の原料ガスの寿命が短い上、レーザ装置自体が高価である等の問題がある。そこで、レーザによって、加工寸法の微細化を達成する一方、高感度のフォトレジストを用いることで、レーザのコストパフォーマンスを満たす必要がある。

【0003】高感度のKrFエキシマレーザ用レジストとしては、従来から、光酸発生剤を感光剤として含有する化学増幅型レジストが良く知られている。この化学増幅型レジストでは、光の照射により、含有成分である光酸発生剤から発生したプロトン酸 H^+ が、露光後の熱処理(PEB: Post Exposure Bake)によって、ベース樹脂等に対し酸触媒増感反応を起こすため、光反応効率(1光子あたりの反応)が1未満の従来のフォトレジストに比べて、飛躍的な高感度を得ることができる。

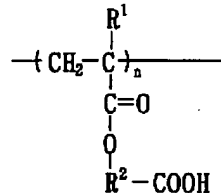
【0004】従来における化学増幅型レジストのうち、代表的なポジレジスト(光溶解型レジスト)は、ポリビニルフェノールの誘導体であるポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)(ベース樹脂)と、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナート(光酸発生剤)との組み合わせからなり(特開平-27660号公報参照)、一方、代表的なネガレジスト(光硬化型レジスト)は、ポリビニルフェノール樹脂(ベース樹脂)と、メラミン誘導体(光架橋剤)との組み合わせからなっている[SPIEプロシーディング(Proceeding of SPIE(Society of photo-optical Instrumentation Engineers))、L.E.Bogan等、第1086巻、第34頁～第47頁(1989年)参照]。ところで、半導体製造用レジストに必要不可欠なエッチング耐性は、上記従来の化学増幅型レジストでは、ベース樹脂としてのポリビニルフェノール樹脂(又はその誘導体からなる樹脂)に含まれるベンゼン環が、また、g線、i線用レジストでは、ノボラック樹脂に含まれるベンゼン環が担っていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ベンゼン環を有する樹脂は、ArFエキシマレーザ光等の220nm以下の短波長光に対する光吸収が極めて高い、という欠点がある。このため、ベンゼン環を有する樹脂を、ArFエキシマレーザ用レジストのベース樹脂として用いると、フォトレジストの薄膜表面で大部分の露光

光が吸収されてしまい、強い露光光が基板まで達することができないので、微細かつコントラストの高いレジストパターンを得ることができない、という問題がある。

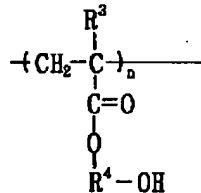
【0006】このような不都合は、ポジレジストについては、脂環基を有する樹脂をベース樹脂として用いることで、一応の克服がなされている。すなわち、ベース樹脂として、①アダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体(ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、武智等、第5巻(3号)、第439頁～第446頁(1992年)参照)、②イソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体(ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、R.D.Allen等、第8巻(4号)、第623頁～第636頁(1995年)、及び第9巻(3号)、第465頁～第474頁(1996年)参照)、③カルボキシ化トリシクロデシルメチルメタクリレート単位を持つ共重合体[SPIEアロシーディング(Proceeding of SPIE)、前田等、第2724巻、第377頁～第398頁(1996年)参 *



(11)

式(11)において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基を表している。

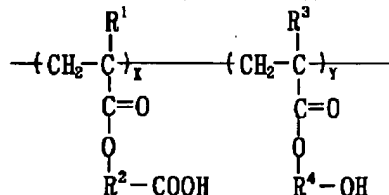
【0010】請求項2記載の発明は、重合体に係り、一※



(12)

式(12)において、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基を表している。

【0011】また、請求項3記載の発明は、重合体に係★



(13)

式(13)において、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基を表している。また、 x 、 y は、繰返し単位が存在個数比を表し、 $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。

☆50

*照)等を用いることで、220nm以下の短波長光に対しても透明性を得、なおかつ、高いエッチング耐性を持つ化学増幅型ポジレジストが開発されている。

【0007】しかし、220nm以下の短波長光リソグラフィに好適な化学増幅型ネガレジストは未だ見いだされていない。

【0008】この発明は、上述の事情に鑑みてなされたもので、ArFエキシマレーザ光等の220nm以下の短波長光に対して透明性を持ち、エッチング耐性にも優れた重合体、これを含む化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、重合体に係り、一般式(11)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化11】

※般式(12)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

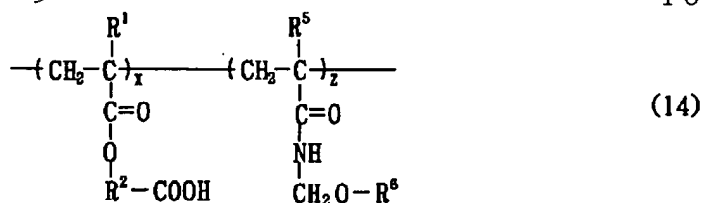
【化12】

★り、一般式(13)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化13】

☆【0012】請求項4記載の発明は、重合体に係り、一般式(14)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化14】

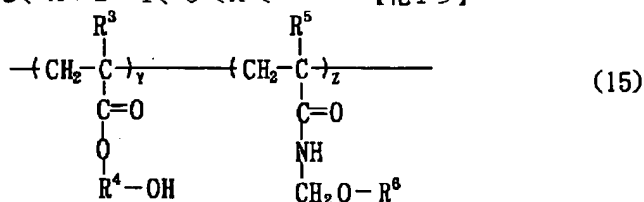


式(14)において、 R^1 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+z=1$ 、 $0<x<$

* 1、 $0 < z < 1$ である。

【0013】請求項5記載の発明は、重合体に係り、一般式(15)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化15】

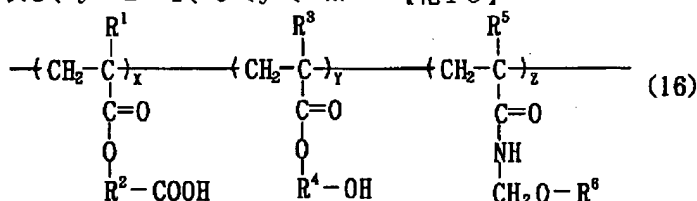


式(15)において、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を表している。また、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $y+z=1$ 、 $0<y<$

※1、 $0 < z < 1$ である。

【0014】請求項6記載の発明は、重合体に係り、一般式(16)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化16】



式(16)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

★ネガレジストに係り、請求項1, 2, 3, 4, 5又は6に記載の重合体と、光を受けると酸を発生する光酸発生剤とを含有してなることを特徴としている。

【0016】また、請求項8記載の発明は、請求項7記載の化学増幅型ネグレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(17)で表されるスルホニウム塩化合物であることを特徴としている。

【化17】

【0015】また、請求項7記載の発明は、化学増幅型★



式(17)において、R⁷、R⁸、R⁹は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、Y⁻は、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はZ-SO₃⁻で表される対イオンを表す。対イオンZ-SO₃⁻において、Zは、C_nF_{2n+1} (nは1~6)、アルキル

☆キル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【0017】また、請求項9記載の発明は、請求項7記載の化学増幅型ネグレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(18)で表されるヨードニウム塩化合物であることを特徴としている。

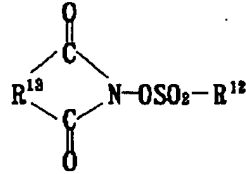
【化18】



式(18)において、 R^{10} 、 R^{11} は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋か

11

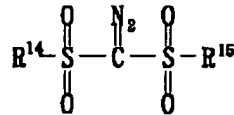
け環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、Y⁻は、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はZ-SO₃⁻で表される対イオンを表す。対イオンZ-SO₃⁻において、Zは、C_nF_{2n+1} (nは1~6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳*



(19)

式(19)において、R¹²は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、R¹³は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。

【0019】また、請求項11記載の発明は、請求項7※

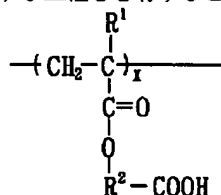


(20)

式(20)において、R¹⁴、R¹⁵：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ環式炭化水素基を表す。

【0021】また、請求項12記載の発明は、請求項7記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記重合体を70~99.8重量部、上記光酸発生剤を0.2~30重量部含有してなることを特徴としている。

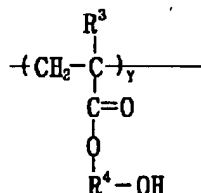
【0022】また、請求項13記載の発明は、レジストパターン形成方法に係り、請求項7、8、9、10、11又は12記載の化学増幅型ネガレジストを基板上に塗布する工程と、得られたレジスト膜を180~220nmの波長の光でパターンニング露光する工程と、露光済みの上記レジスト膜に加熱処理を施す工程と、加熱処理後の上記レジスト膜を現像する工程とを有することを特徴★



(21)

【0025】

☆ ☆ 【化22】



(22)

* 香族基を表す。

【0018】また、請求項10記載の発明は、請求項7記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(19)で表されるイミド化合物であることを特徴としている。

【化19】

※記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(20)で表されるジアゾ化合物であることを特徴としている。

【0020】

【化20】

★としている。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について説明する。

◇第1の実施の形態(重合体)

この発明の第1の実施の形態として、化学増幅型ネガレジスト材料(ベース樹脂)として用いて好適な重合体について説明する。この重合体は、一般式(21)~(23)でそれぞれ表される3つの繰返し単位から基本的に構成され、一般式(24)で表される。この重合体の重量平均分子量は、1,000~500,000に設定されている。

【0024】

【化21】

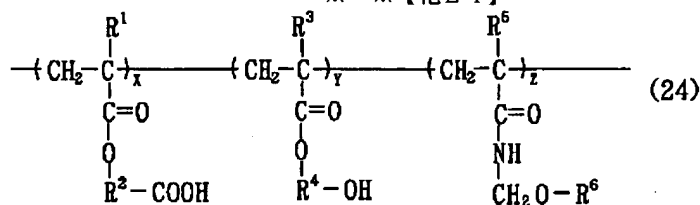
【0026】

* * 【化23】



【0027】

※ ※ 【化24】



【0028】式(21)～(24)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y$

20 $0<z<1$ である。
【0029】ここで、 R^2 、 R^4 で表される橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基として、表1で示すようなトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン ★

★ジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、メチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基等を好適なものとして挙げることができるが、これらに限定されない。

【0030】

【表1】

R^3, R^4	基の化学構造
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチレン基	
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカンジイル基	
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	
ヘキサシクロ [6.6.1.1 ^{3,8} .0 ^{10,13} .0 ^{9,14}] ヘプタデカンジイル基	
メチルヘキサシクロ [6.6.1.1 ^{3,8} .0 ^{10,13} .0 ^{9,14}] ヘプタデカンジイル基	

【0031】また、 R^6 で表される炭素数1～12のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

ドデシル基等を好適なものとして挙げることもできるが、これらだけに限定されるものではない。

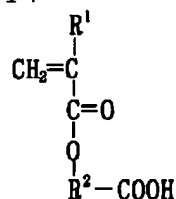
【0032】次に、一般式 (24) で表される、この重合体の合成方法について述べる。まず、一般式 (25) ～ (27) で表される単量体を用意する。これらの単量体は、この重合体の繰返し単位である一般式 (21), (22), (23) の原材料である。なお、一般式 (25) で表される単量体は、特開平8-25962*

* 6号公報に記載されている合成法により、また、一般式 (26) で表される単量体は、特開平6-28095号公報や特願平9-52678号公報に記載されている合成法により得ることができる。また、一般式 (27) で表される単量体のうち、 R^6 で表される基が水素原子である単量体は、市販のものを用いることができる。これに対して、 R^6 で表される基がアルキル基であるものは、 R^6 で表される基が水素原子である単量体と対応するアルコール（例えば、メチル基の場合はメチルアルコール、エチル基の場合はエチルアルコール）を塩酸等の酸触媒を用いてエーテル化反応を行うことにより得ることができる。

【0033】

【化25】

17

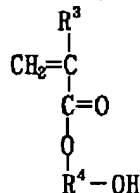


18

(25)

【0034】式(25)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基である。

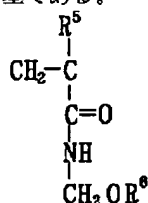
*【0035】
【化26】



(26)

【0036】式(26)において、 R^3 は、水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基である。

※【0037】
【化27】



(27)

【0038】式(27)において、 R^5 は、水素原子又はメチル基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基である。

【0039】次に、用意された3種類の単量体を適当な溶媒中で、適当な重合開始剤を用いて、この実施の形態の重合体を合成する。この重合体の好適な合成方法として一例を挙げれば、上述の3種類の単量体を、乾燥テトラヒドロフラン中、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下に置き、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のラジカル重合開始剤を加えて、50～70℃で0.5～12時間加熱攪拌した後、ジエチルエーテル等で再沈精製する。このようにして、一般式(24)で表される重合体を得られる。

【0040】なお、この重合体の共重合比及び重量平均分子量は、一般式(25)～(27)で表される単量体の仕込み割合及びその他の重合条件を選定することで、任意に設定できる。ここで、この重合体の重量平均分子★

★量を、1,000～500,000の範囲、より好ましくは、5,000～200,000の範囲に設定することが、重要である。この理由は、重量平均分子量が1,000以下であると、ガラス転移点が低くなり、フォトレジストとして扱い難くなるからであり、一方、重量平均分子量が500,000以上になると、基板上に均一な膜を形成することが難くなるからである。

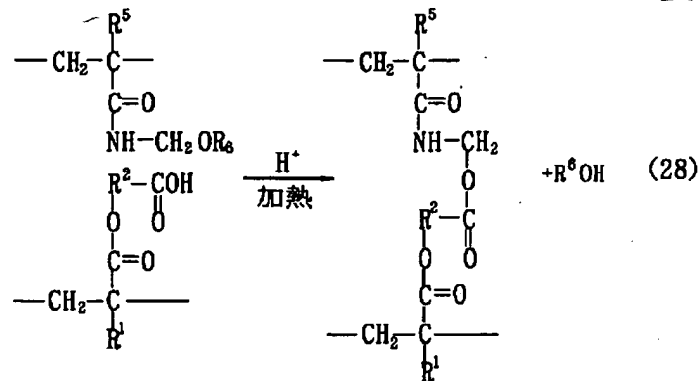
【0041】このようにして合成された重合体を、 H^+ の存在下で、加熱すると、例えば、重合体中の一般式(23)で表される繰り返し単位は、重合体中の一般式(21)～(23)で表される各繰り返し単位と、それぞれ、反応式(28)～(30)に従って、アルコールや水を生成して結合する。それゆえ、この重合体は、酸存在下で架橋する性質がある。

【0042】

【化28】

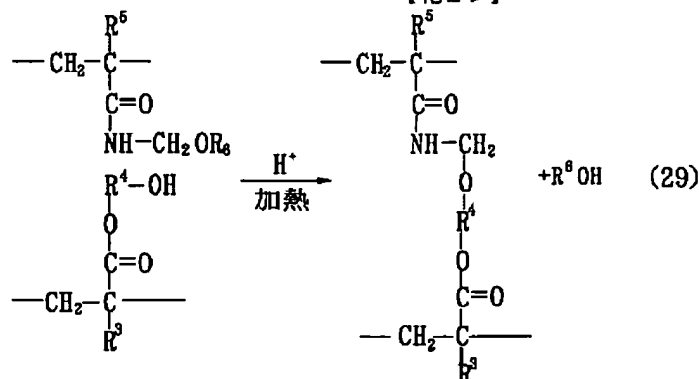
19

20



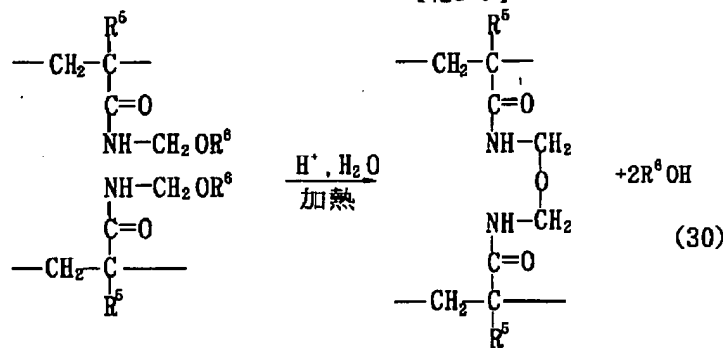
【0043】

* * 【化29】



【0044】

※ ※ 【化30】



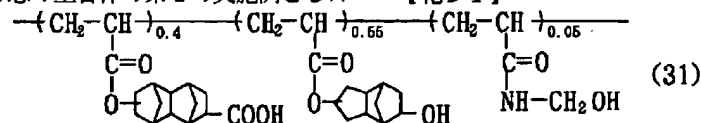
【0045】次に、この形態の重合体のより具体的な実施の形態（実施例）について説明する。

（第1の実施例）この形態の重合体の第1の実施例とし★

★て、式（31）の構造を有する重合体を合成した。

【0046】

【化31】



【0047】ジムロート環流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.12⁵. 5¹⁷. 1¹⁰]ドデシルアクリレート5g(0.019mol)、ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.12⁶. 6⁵]デシルアクリレート5.77g(0.026mol)、N-メチロールアクリルアミド0.22g(0.0021mol)(三共化成工業(株)製)、アゾビスイソブチロニトリル0.31g(0.0019mol)をテトラヒド☆50

☆ロフラン44mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式（31）の構造を有する重合体（白色粉末）を7.6g得た（収率69%）。この重合体をブーカー製NMR(Nuclear Magnetic Resonance)装置(AMX400)により¹H-NMRスペ

21

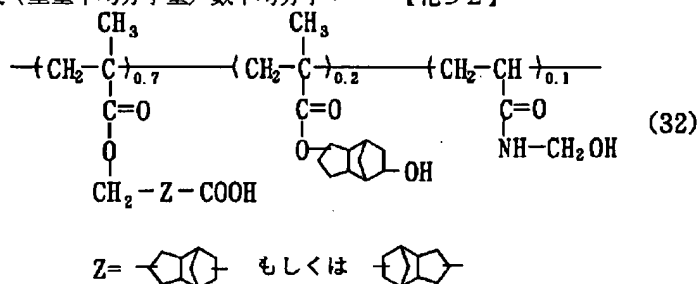
クトルを測定し、重合比が40:55:5 ($x=0.4$, $y=0.55$, $z=0.05$)であることを確認した。また、分子量をテトラヒドロフランを流出溶媒とし昭和電工(株)製GPCカラム(GPCKF-803)を用いて測定した結果、重量平均分子量は9000(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量*

*量)は2.97であった。

【0048】(第2の実施例)この形態の重合体の第2の実施例として、式(32)の構造を有する重合体を合成した。

【0049】

【化32】



【0050】ジムロート還流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート5g(0.018mol)、ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート1.21g(0.0052mol)、N-メチロールアクリルアミド0.23g(0.0023mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.17g(0.001mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(32)の構造を有する重合体(白色粉末)を4.7g得た(収率75%)。¹H-NMRスペクトル測定より重合体の組成比が、70:20:10 ($x=0.7$, $y=0.2$, $z=0.1$)であることを確認した。また、※

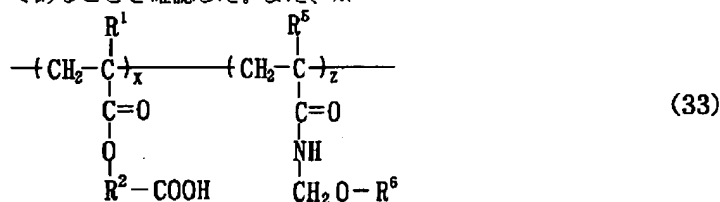
※重量平均分子量は17000(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.52であった。

【0051】◇第2の実施の形態(重合体)

20 この発明の第2の実施の形態として、化学増幅型ネガレジスト材料(ベース樹脂)として用いて好適な別の重合体について説明する。この重合体が、第1の実施の形態の重合体と異なるところは、一般式(22)で表される繰返し単位を廃し、一般式(21)、(22)で表される2つの繰返し単位から基本的に構成されている点である。すなわち、第2の実施の形態の重合体は、一般式(33)で表される。この重合体の重量平均分子量も、1,000~500,000に設定されている。

【0052】

【化33】



【0053】式(33)において、 R^1 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を表している。また、 x 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<z<1$ である。

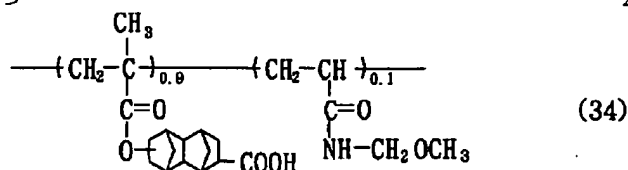
【0054】この重合体は、第1の実施の形態で述べたと略同様の方法で合成される。合成された重合体を、酸 H^+ の存在下で、加熱すると、例えば、重合体中の一般式(23)で表される繰返し単位は、重合体中の一般★

★式(21)、(23)で表される各繰返し単位と、それぞれ、反応式(28)、(30)に従って、アルコールや水を生成して結合する。それゆえ、この重合体も、酸存在下で架橋する性質がある。

【0055】(第3の実施例)次に、この発明の第3の実施例として、式(34)の構造を有する重合体を合成した。

【0056】

【化34】



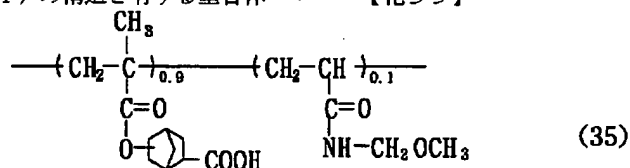
【0057】ジムロート環流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1². 5. 17. 1⁰]デシルメタクリレート5g(0.018mol)、N-メチロールアクリルアミド0.2g(0.0018mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.13g(0.00079mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(34)の構造を有する重合体 *

* (白色粉末)を3.3 g得た(収率64%)。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定より重合体の組成比が、90:10 ($x=0.9$, $y=0.1$)であることを確認した。また、重量平均分子量は18100(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.6であった。

【0058】（第4の実施例）次に、この発明の第4の実施例として、式（35）の構造を有する重合体を合成した。

【0059】

【化35】



【0060】ジムロート環流環付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシノルボルニルメタクリレート5g(0.024mol)、N-メチロールアクリルアミド0.27g(0.0024mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.175g(0.0011mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(35)の構造を有する重合体(白色粉末)を2.75g得た(収率52%)。¹H-NMRスペクトル測定より重合体の組成比が、90:10(x=0.9、y=0.1)であることを確認した。また、重量平均分子量は17500(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.46であった。

【0061】◇第3の実施の形態（化学増幅型ネガレジスト）

次に、この発明の第3の実施の形態として、化学増幅型ネガレジストについて説明する。この化学増幅型ネガレジストは、一般式(24)で表されるベース樹脂(上述の第1又は第2の実施の形態である重合体)と、180~220nmの短波長光による露光でプロトン酸H⁺を発生する光酸発生剤とを主要組成物として構成され、必要に応じて、界面活性剤、色素、染料、安定剤、塗布性改良剤等の他の成分(性能調整剤)も微量に添加されている。これらの組成物は、フォトリソグレイ使用(塗布)

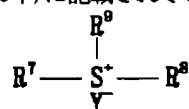
※前は、適当な有機溶媒中で溶解混合してフォトレジスト溶液として存在する。この実施の形態において、ベース樹脂と光酸発生剤との配合比率としては、これらベース樹脂と光酸発生剤との総量100重量部に対して、ベース樹脂の配合量が、70~99.8重量部、光酸発生剤の配合量が、0.2~30重量部となるのが好ましい。

ベース樹脂の配合比率が70重量部未満となると、(言い換えれば、光酸発生剤の配合比率が30重量部を越えると)、均一なフォトレジスト膜の形成が困難になると共に、現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるからであり、一方、ベース樹脂の配合比率が99.8重量部を越えると、(言い換えれば、光酸発生剤の配合比率が0.2重量部未満になると)、光酸発生剤の配合比率が、0.2重量部未満となると、感度が著しく損なわれるからである。

【0062】上記光酸発生剤の好適な例としては、一般式(36)で表されるスルホニウム塩化合物、一般式(37)で表されるヨードニウム塩化合物、一般式(38)で表されるスクシンイミド誘導体、一般式(39)で表されるジアゾ化合物、2、6-ジニトロベンジルエステル類、及びジスルホン化合物等を挙げることができる。これらの光酸発生剤は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩化合物としては、例えば、ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry)、第43巻、第15号、第3055頁〜第3058頁(1978年)に記載されているJ. Vクリベロ(J. V. Crivello)

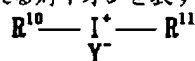
25

lo)等のトリフェニルスルホニウム塩誘導体、特開平7-28237号公報で開示されたシクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のアルキルスルホニウム塩誘導体、特開平8-27102号公報で開示されたβ-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等の橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物を挙げることができる。また、光酸発生剤として用いられるヨードニウム塩化合物としては、ジャーナル・オブ・ザ・ポリマー・サイエンス (Journal of the Polymer Science)、第56巻、第383頁～第395頁(1976年)に記載されているJ. *

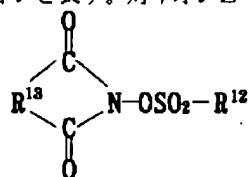


(36)

【0064】式(36)において、R⁷、R⁸、R⁹は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキシ脂環基、2-オキシ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、Y⁻は、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はZ-SO₃⁻で表される対イオンを表す。対イオン※

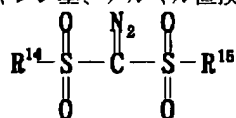


【0066】式(37)において、R¹⁰、R¹¹は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキシ脂環基、2-オキシ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、Y⁻は、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はZ-SO₃⁻で表される対イオンを表す。対イオンZ-S★30



(38)

【0068】式(38)において、R¹²は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、R¹³は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又は☆40



(39)

【0070】式(39)において、R¹⁴、R¹⁵：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ環式炭化水素基を表す。

【0071】次に、この形態の実施に用いられる溶媒としては、この化学増幅型レジストの各組成物を十分に溶◆50

26

*Vクリベロ(J.V.Grivello)等のジフェニルヨードニウム塩誘導体を挙げることができる。また、その他にも、2、6-ジニトロベンジルエステル類[O.ナラマス(O.Nalamasu)等、SPIEプロシーディング、第1262巻、第32頁(1990年)]、1、2、3-トリ(メタンスルホンイルオキシ)ベンゼン[タクミウエノ等、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、第413頁～424頁(1990年)]ジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0063】

【化36】

※Z-SO₃⁻において、Zは、C_nF_{2n+1}(nは1～6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【0065】

【化37】

★O₃⁻において、Zは、C_nF_{2n+1}(nは1～6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【0067】

【化38】

☆ハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。

【0069】

【化39】

◆解し、その溶液が、スピナ塗布法等で、基板上に均一なレジスト塗布膜を形成できる有機溶媒である限り、いかなる溶媒でも良く、好適な具体例を示せば、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピ

レングリコールモノエチルエーテルアセテート(1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールジメチルエーテル等を挙げることができる。

【0072】この形態の化学増幅型レジストを用いて、微細なレジストパターンを得るには、まず、図1(a)に示すように、この化学増幅型レジストをシリコンウェハ等の基板1上にスピナ塗布してフォトレジスト薄膜2を形成し、続いて、60~170℃、30~240秒間、ホットプレート等の加熱手段を用いてプリベーク処理する。これにより、フォトレジスト膜2中の有機溶媒が蒸発除去されて、フォトレジスト膜が固化する。次に、同図(b)に示すように、ArFエキシマレーザ光(193.4nm)等の短波長光をレチクル(又はフォトマスク)3に通して、フォトレジスト膜2を選択的に露光すると、露光された領域2a、2aにおいて光酸発生剤から酸H⁺が生成する。露光後、引き続き、フォトレジスト膜2を加熱(PEB)処理すると、フォトレジ*

*スト膜2の露光領域2a、2aでは、酸H⁺が触媒となって、ベース樹脂の架橋反応が進行する(同図(c))。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ現像液を用いて現像する。この現像では、同図(d)に示すように、架橋反応が進行していないフォトレジスト膜2の未露光領域2b、2bは溶解除去されるが、架橋反応が進行したフォトレジスト膜2の未露光領域2b、2bは現像液中に溶解しないので、この現像により、ネガ型のレジストパターン4が形成される。この形態の化学増幅型ネガレジストを構成するベース樹脂は、一般式(24)から明らかなように、脂環基(橋かけ環式炭化水素基)を有しているため、高いドライエッチング耐性が得られる一方、ベンゼン環を有していないため、180~220nmの短波長光に対しても、透明性が高い。それゆえ、この実施の形態の化学増幅型レジストによれば、ArFエキシマレーザ光等の短波長光(180~220nm)に対しても、高い透明性を有すると共に、高いドライエッチング耐性を発揮できる。

20 【0073】次に、この形態の化学増幅型ネガレジストのより具体的な実施の形態(実施例)について説明する。

(第5の実施例)この発明の第5の実施例として、下記の組成(a1)、(b1)、(c1)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。この調整及び以下の実施はイエローランプの照明の下で行った(以下の実施例において同様)。

(a1) 第1の実施例として示した、式(31)の構造を有する重合体

4.75g

(b1) β-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c1) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、この化学増幅型ネガレジストを0.2μmテロンフィルタにてろ過した後、3インチ石英基板の上にスピナ回転塗布し、得られたフォトレジスト塗布膜を、100℃のホットプレート上で約60秒間加熱して、乾燥固化した。なお、フォトレジストの膜厚は、スピナの回転速度(rp40m)等で制御できる。このように形成された膜厚0.5μmのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレー*

※ザ光を照射したら、ArFエキシマレーザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5μmフォトレジスト膜に対する透過率は、55%であった。この測定結果から、この化学増幅型ネガレジストは、ArFエキシマレーザ光によるパターンングのために十分な透明性を有することが確認できた。

【0074】(第6の実施例)この発明の第6の実施例として、下記の組成(a2)、(b2)、(c2)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

(a2) 第2の実施例として示した、式(32)の構造を有する重合体

4.75g

(b2) β-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c2) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜★50

★厚0.5μmのフォトレジスト膜を形成した後、形成された膜厚0.5μmのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレー

29

ザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ
ォトレジスト膜に対する透過率は、43%であった。こ
の測定結果から、この化学増幅型ネガレジストは、Ar
Fエキシマレーザ光によるパターンニングのために充分な*

(a3) 第3の実施例として示した、式(34)の構造を有する重合体

4.75g

(b3) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c3) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するAr
Fエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第
5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜
厚0.5 μ mのフォトレジスト膜を形成した後、形成さ
れた膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜に対して、Ar
Fエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレー
ザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ※

(a4) 第4の実施例として示した、式(35)の構造を有する重合体

4.75g

(b4) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c4) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するAr
Fエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第
5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜
厚0.5 μ mのフォトレジスト膜を形成した後、形成さ
れた膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜に対して、Ar
Fエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレー
ザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ★

(a5) 第1の実施例として示した、式(31)の構造を有する重合体

4.75g

(b5) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c5) 乳酸エチル

33.5g

【0078】次に、上記組成の化学増幅型ネガレジスト
の解像力を調べるために、下記の手順に従って実験を行
った。まず、この化学増幅型ネガレジストを0.2 μ m
テトラオンフィルタにてろ過した後、基板の上にスピナ回
転塗布し、得られたフォトレジスト塗布膜を、100℃
のホットプレート上で約60秒間加熱して、膜厚0.5
40 μ mのフォトレジスト固化膜を形成した。次に、このフ
ォトレジスト膜を窒素で充分バージされた密着型露光機
中に設置し、さらに、このフォトレジスト膜の上に、石
英板上にクロムで線幅0.2~1 μ mのラインアンドス
ペース(L/S)パターンが描かれたフォトマスクを密着
させ、このフォトマスクを通して、フォトレジスト膜を
ArFエキシマレーザ光で露光した(このときの露光量
は、略48mJ/cm²であった)。この後すぐに、露☆

(a6) 第3の実施例として示した、式(34)の構造を有する重合体

4.75g

30

*透明性を有することが確認できた。

【0075】(第7の実施例)この発明の第7の実施例
として、下記の組成(a3)、(b3)、(c3)からなる
化学増幅型ネガレジストを調整した。

10※ォトレジスト膜に対する透過率は、42%であった。こ
の測定結果から、この化学増幅型ネガレジストも、Ar
Fエキシマレーザ光によるパターンニングのために充分な
透明性を有することが確認できた。

【0076】(第8の実施例)この発明の第8の実施例
として、下記の組成(a4)、(b4)、(c4)からなる
化学増幅型ネガレジストを調整した。

★ォトレジスト膜に対する透過率は、44%であった。こ
の測定結果から、この化学増幅型ネガレジストも、Ar
Fエキシマレーザ光によるパターンニングのために充分な
透明性を有することが確認できた。

【0077】(第9の実施例)この発明の第9の実施例
として、下記の組成(a5)、(b5)、(c5)からなる
化学増幅型ネガレジストを調整した。

☆光濟みのフォトレジスト膜を、100℃のホットプレ
ート上で約60秒間加熱し、次いで、液温23℃、濃度
0.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキ
サイド(TMAH)水溶液に60秒間浸漬して現像を行
い、フォトレジスト膜の未露光部分のみを溶解除去し
て、ネガ型のラインアンドスペース(L/S)パターン
を得た。現像後、60秒間純水でリンス処理を行った。
得られたネガ型のラインアンドスペース(L/S)パ
ターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネ
ガレジストの解像度が、0.275 μ mであることを確
認できた。

【0079】(第10の実施例)この発明の第10の実
施例として、下記の組成(a6)、(b6)、(c6)から
なる化学増幅型ネガレジストを調整した。

31

(b6) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム
トリフルオロメタンスルホネート
(c6) 乳酸エチル

32

0.25 g

33.5 g

【0080】次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストの解像力を調べるために、上述の第9の実施例で示したと略同様の手順に従って実験を行った。この例の実験条件が、第9の実施例のそれと異なるところは、ArFエキシマレーザ光による露光量を60 mJ/cm²とした点、及びTMAH水溶液濃度を0.12 wt%とした点*10

*である。このようにして得られたこの例のラインアンドスペースパターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネガレジストの解像度が、0.4 μ mであることを確認した。

【0081】(第11の実施例) この発明の第11の実施例として、下記の組成(a7)、(b7)、(c7)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

(a7) 第1の実施例として示した、式(31)の構造を有する重合体

4.95 g

(b7) 4,4-ターシャルブチルジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

0.05 g

(c7) 乳酸エチル

28.3 g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストの解像力を調べるために、上述の第9の実施例で示したと略同様の手順に従って実験を行った。この例の実験条件が、第9の実施例のそれと異なるところは、ArFエキシマレーザ光による露光量を6 mJ/cm²とした点だけである。このようにして得られたこの例のラインアンドスペースパターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネガレジストの解像度が、0.3 μ mであることを確認できた。

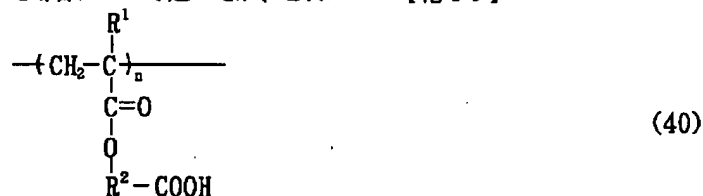
※に限らず、180 nm~220 nmの短波長光露光でも、上述の実施例で述べたと略同様の効果を得ることができる。もちろん、この発明の化学増幅型ネガレジストは、220 nm以上の長波長露光でも好適に用いることができる。また、上記光酸発生剤としては、180~220 nmの短波長光による露光でプロトン酸H⁺を発生するものを用いたが、これに限定されない。例えば、180 nm以下の短波長光の照射でプロトン酸H⁺を発生する光酸発生剤を用いるようにすれば、この発明の化学増幅型ネガレジストを、180 nm以下の超短波長露光で用いることもできる。

【0082】以上、この発明の実施例を図面により詳述してきたが、具体的な構成はこの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があってもこの発明に含まれる。例えば、レジストパターンを得る際の現像液は、上述のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)のアルカリ水溶液に限定されない。また、上述の実施例では、この発明の化学増幅型ネガレジストの薄膜に対して、ArFエキシマレーザ光を用いて露光した場合について述べたが、これ※

【0083】また、化学増幅型ネガレジストのベース樹脂としては、一般式(24)又は(33)で表される重合体に代えて、一般式(40)~(43)で表される重合体を用いるようにしても、上述の実施の形態で述べたと略同様の効果を得ることができる。

【0084】

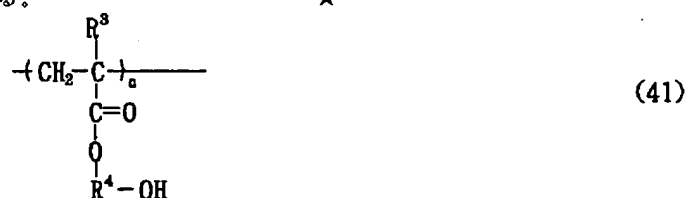
【化40】



式(40)において、R¹は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。★

40★【0085】

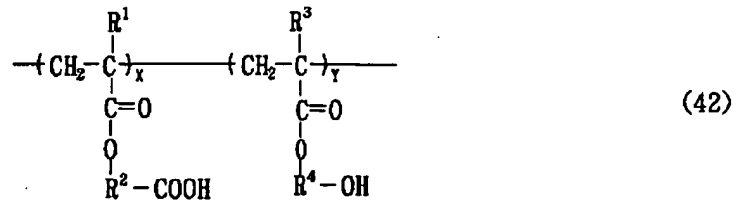
【化41】



式(41)において、R³は水素原子又はメチル基、R⁴は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。☆

☆【0086】

【化42】

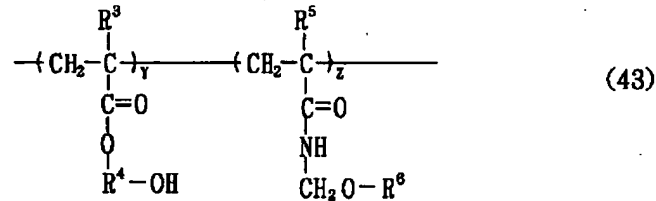


式(42)において、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基を表している。また、 x 、 y は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。

【0087】

【化43】

は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。



式(43)において、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $y+z=1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ である。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の構成の化学増幅型ネガレジストによれば、脂環基（橋かけ環式炭化水素基）を有しているため、高いドライエッチング耐性を得ることができ、一方、ベンゼン環を有していないため、180～220nmの短波長光に対しても、必

※要な透明性を得ることができる。

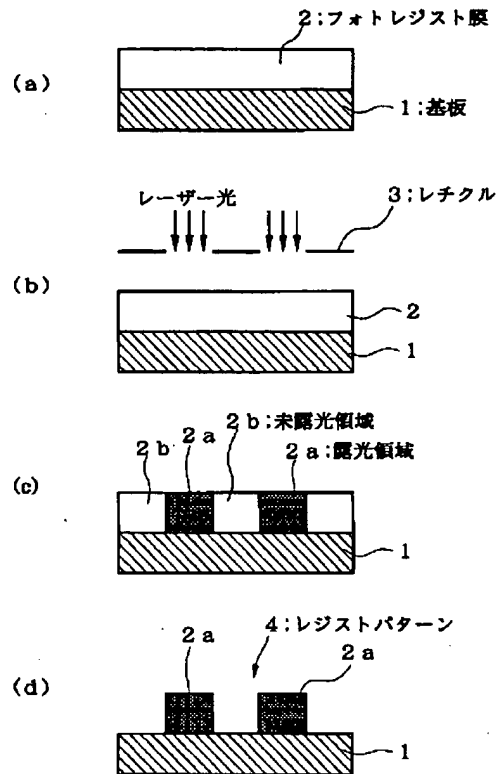
【図面の簡単な説明】

20 【図1】この発明の第3の実施の形態である化学増幅型レジストを用いて、レジストパターンを形成する方法を工程順に示す工程断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フォトレジスト膜
- 2a フォトレジスト膜の露光領域
- 2b フォトレジスト膜の未露光領域
- 4 レジストパターン

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月26日(1999. 7. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

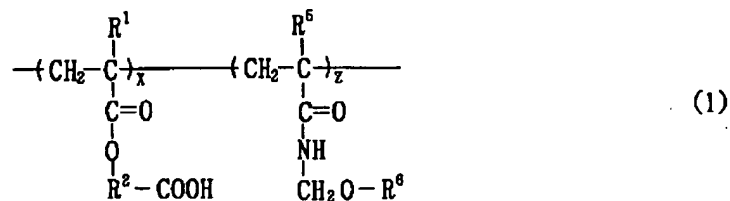
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴とする重合体。

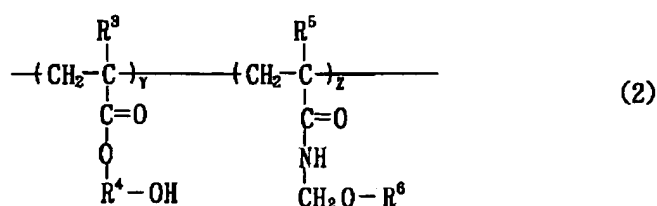
【化1】



式(1)において、 R^1 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<z<1$ である。

【請求項2】 一般式(2)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴とする重合体。

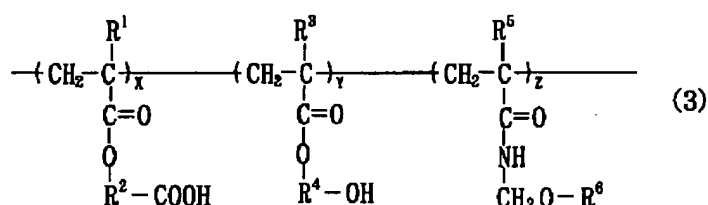
【化2】



式(2)において、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $y+z=1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

【請求項3】 一般式(3)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴とする重合体。

【化3】



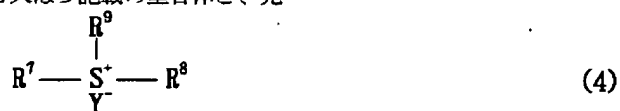
式(3)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の重合体と、光

を受けると酸を発生する光酸発生剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅型ネガレジスト。

【請求項5】 前記光酸発生剤は、一般式(4)で表されるスルホニウム塩化合物であることを特徴とする請求項4記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化4】



式(4)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオン $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1～6)、アル

キル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【請求項6】 前記光酸発生剤は、一般式(5)で表されるヨードニウム塩化合物であることを特徴とする請求項4記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化5】

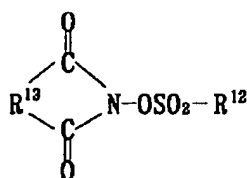


式(5)において、 R^{10} 、 R^{11} は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオン $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1～6)、アルキル

基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

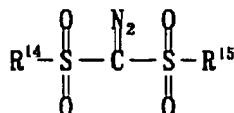
【請求項7】 前記光酸発生剤は、一般式(6)で表されるイミド化合物であることを特徴とする請求項4記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化6】



(6)

式(6)において、 R^{12} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、 R^{13} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。



(7)

式(7)において、 R^{14} 、 R^{15} ：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ環式炭化水素基を表す。

【請求項9】 前記重合体を70～99.8重量部、前記光酸発生剤を0.2～30重量部含有してなることを特徴とする請求項4記載の化学増幅型ネガレジスト。

【請求項10】 請求項4、5、6、7、8又は9記載の化学増幅型ネガレジストを基板上に塗布する工程と、得られたレジスト膜を180～220nmの波長の光でパターンニング露光する工程と、露光済みの前記レジスト膜に加熱処理を施す工程と、加熱処理後の前記レジスト膜を現像する工程とを有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、重合体、これを含有する化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法に係り、詳しくは、ArFエキシマレーザ光等を露光光源とする短波長光フォトリソグラフィ技術に用いて好適な重合体、これを含有する化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】DRAM (Dynamic Random Access Memory) 等の半導体デバイスのより一層の高密度化、高集積化を達成するには、今日、ハーフミクロンオーダーまでの微細加工を実現できるまでに進展したフォトリソグラフィ技術のさらなる進歩が不可欠である。この種のフォトリソグラフィ技術において、パターンの微細化を進める有力な手段の一つとして、露光光源の短波長化を挙げ

【請求項8】 前記光酸発生剤は、一般式(7)で表されるジアゾ化合物であることを特徴とする請求項4記載の化学増幅型ネガレジスト。

【化7】

ることができる。このような観点から、加工寸法が0.25μm以下の256MビットDRAMの量産プロセスには、これまでの高圧水銀灯のg線(波長=483nm)、i線(波長=365nm)に変わり、より短波長であるKrFエキシマレーザ光(波長=248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、さらに微細な加工技術を必要とする、加工寸法が0.18μm以下の1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造には、KrFエキシマレーザ光(波長=248nm)でも短波長の条件を満たさなくなるため、さらに波長の短いArFエキシマレーザ光(波長=193.4nm)の利用が提案されている。しかし、いずれにしても、エキシマレーザでは、レーザ発振の原料ガスの寿命が短い上、レーザ装置自体が高価である等の問題がある。そこで、レーザによって、加工寸法の微細化を達成する一方、高感度のフォトレジストを用いることで、レーザのコストパフォーマンスを満たす必要がある。

【0003】高感度のKrFエキシマレーザ用レジストとしては、従来から、光酸発生剤を感光剤として含有する化学増幅型レジストが良く知られている。この化学増幅型レジストでは、光の照射により、含有成分である光酸発生剤から発生したプロトン酸 H^+ が、露光後の熱処理(PEB: Post Exposure Bake)によって、ベース樹脂等に対し酸触媒増感反応を起こすため、光反応効率(1光子あたりの反応)が1未満の従来のフォトレジストに比べて、飛躍的な高感度を得ることができる。

【0004】従来における化学増幅型レジストのうち、代表的なポジレジスト(光溶解型レジスト)は、ポリビニルフェノールの誘導体であるポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)(ベース樹脂)と、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナート(光酸発生剤)との組み合わせからなり(特開平-27660号公報参照)、一方、代表的なネガレジスト(光硬化型レジスト)は、ポリビニルフェノール樹脂(ベース樹脂)と、メラミン誘導体(光架橋

剤)との組み合わせからなっている[SPIEプロシーディング(Proceeding of SPIE(Society of photo-optical Instrumentation Engineers))、L.E.Bogan等、第1086巻、第34頁～第47頁(1989年)参照]。ところで、半導体製造用レジストに必要な不可欠なエッチング耐性は、上記従来の化学増幅型レジストでは、ベース樹脂としてのポリビニルフェノール樹脂(又はその誘導体からなる樹脂)に含まれるベンゼン環が、また、g線、i線用レジストでは、ノボラック樹脂に含まれるベンゼン環が担っていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ベンゼン環を有する樹脂は、ArFエキシマレーザ光等の220nm以下の短波長光に対する光吸収が極めて高い、という欠点がある。このため、ベンゼン環を有する樹脂を、ArFエキシマレーザ用レジストのベース樹脂として用いると、フォトレジストの薄膜表面で大部分の露光光が吸収されてしまい、強い露光光が基板まで達することができないので、微細かつコントラストの高いレジストパターンを得ることができない、という問題がある。

【0006】このような不都合は、ポジレジストについては、脂環基を有する樹脂をベース樹脂として用いることで、一応の克服がなされている。すなわち、ベース樹脂として、①アダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体(ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、武智等、第5巻(3号)、第439頁～第446頁(1992年)参照)、②イソボルニルメタクリ

レート単位を持つ共重合体(ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、R.D.Allen等、第8巻(4号)、第623頁～第636頁(1995年)、及び第9巻(3号)、第465頁～第474頁(1996年)参照)、③カルボキシ化トリシクロデシルメチルメタクリレート単位を持つ共重合体[SPIEプロシーディング(Proceeding of SPIE)、前田等、第2724巻、第377頁～第398頁(1996年)参照]等を用いることで、220nm以下の短波長光に対しても透明性を得、なおかつ、高いエッチング耐性を持つ化学増幅型ポジレジストが開発されている。

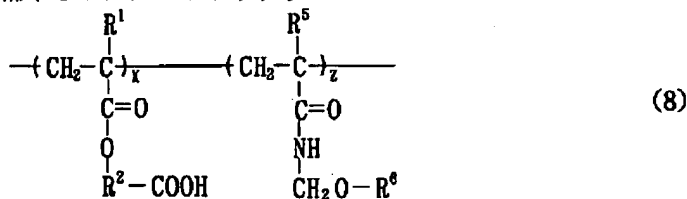
【0007】しかし、220nm以下の短波長光リソグラフィに好適な化学増幅型ネガレジストは未だ見いだされていない。

【0008】この発明は、上述の事情に鑑みてなされたもので、ArFエキシマレーザ光等の220nm以下の短波長光に対して透明性をもち、エッチング耐性にも優れる重合体、これを含む化学増幅型ネガレジスト及びレジストパターン形成方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、重合体に係り、一般式(8)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

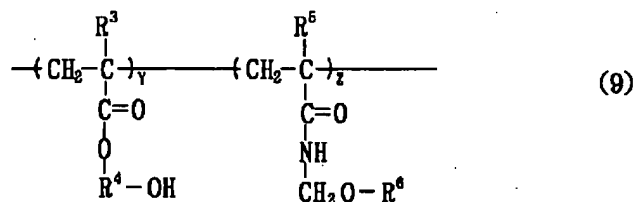
【化8】



式(8)において、R¹、R⁵は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、R⁶は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、x、zは、繰返し単位の存在個数比を表し、x+z=1、0<x<1、0<z<1である。

【0010】また、請求項2記載の発明は、重合体に係り、一般式(9)で表され、重量平均分子量が、1,000～500,000であることを特徴としている。

【化9】



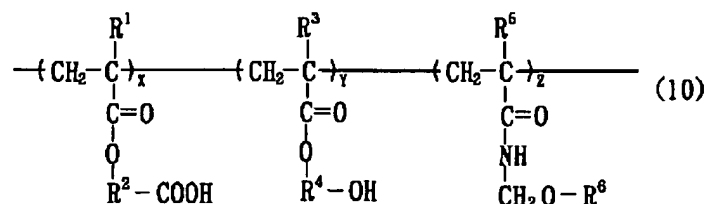
式(9)において、R³、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁴は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、R⁶は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、y、zは、繰

返し単位の存在個数比を表し、y+z=1、0<y<1、0<z<1である。

【0011】また、請求項3記載の発明は、重合体に係り、一般式(10)で表され、重量平均分子量が、1、

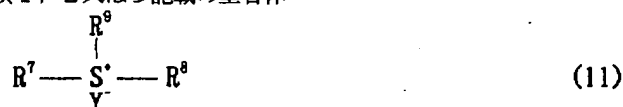
000~500,000であることを特徴としている。

【化10】



式(10)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

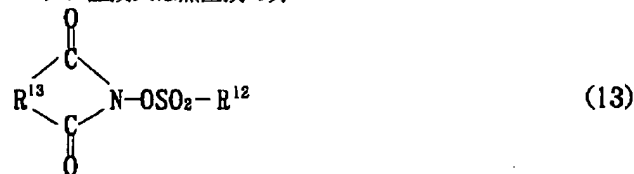
【0012】また、請求項4記載の発明は、化学増幅型ネガレジストに係り、請求項1、2又は3記載の重合体



式(11)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオン $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1~6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳



式(12)において、 R^{10} 、 R^{11} は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキソ脂環基、2-オキソ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオン $\text{Z}-\text{SO}_3^-$ において、 Z は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1~6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳



式(13)において、 R^{12} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、 R^{13} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。

と、光を受けると酸を発生する光酸発生剤とを含有してなることを特徴としている。

【0013】また、請求項5記載の発明は、請求項4記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(11)で表されるスルホニウム塩化合物であることを特徴としている。

【化11】

香族基を表す。

【0014】また、請求項6記載の発明は、請求項4記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(12)で表されるヨードニウム塩化合物であることを特徴としている。

【化12】

香族基を表す。

【0015】また、請求項7記載の発明は、請求項4記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(13)で表されるイミド化合物であることを特徴としている。

【化13】

【0016】また、請求項8記載の発明は、請求項4記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記光酸発生剤が、一般式(14)で表されるジアゾ化合物であることを特徴としている。

【0017】

【化14】



式(14)において、 R^{14} 、 R^{15} ：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ環式炭化水素基を表す。

【0018】また、請求項9記載の発明は、請求項4記載の化学増幅型ネガレジストに係り、上記重合体を70～99.8重量部、上記光酸発生剤を0.2～30重量部含有してなることを特徴としている。

【0019】また、請求項10記載の発明は、レジストパターン形成方法に係り、請求項4、5、6、7、8又は9記載の化学増幅型ネガレジストを基板上に塗布する工程と、得られたレジスト膜を180～220nmの波長の光でパターンニング露光する工程と、露光済みの上記レジスト膜に加熱処理を施す工程と、加熱処理後の上記レジスト膜を現像する工程とを有することを特徴として

いる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について説明する。

◇第1の実施の形態(重合体)

この発明の第1の実施の形態として、化学増幅型ネガレジスト材料(ベース樹脂)として用いて好適な重合体について説明する。この重合体は、一般式(15)～(17)でそれぞれ表される3つの繰返し単位から基本的に構成され、一般式(18)で表される。この重合体の重量平均分子量は、1,000～500,000に設定されている。

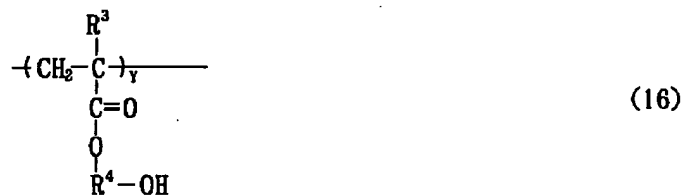
【0021】

【化15】



【0022】

【化16】



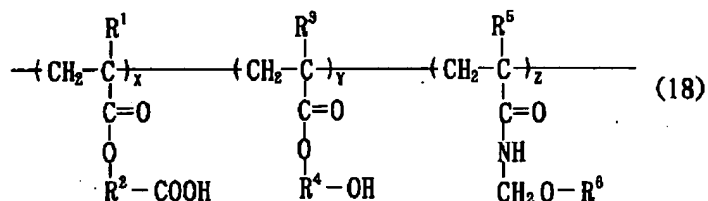
【0023】

【化17】



【0024】

【化18】



【0025】式(15)～(18)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 x 、 y 、 z は、繰り返し単位の存在個数比を表し、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

【0026】ここで、 R^2 、 R^4 で表される橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基として、表1で示すようなトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[8.6.1.1^{3,6}.0^{10,13}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、メチルヘキサシクロ[8.6.1.1^{3,6}.0^{10,13}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、

メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{10,13}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、メチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{10,13}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基等を好適なものとして挙げるができるが、これらに限定されない。

【0027】

【表1】

R^2, R^4	基の化学構造
トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デシルメチレン基	
トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカンジイル基	
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]ドデカンジイル基	
ヘキサシクロ[8.6.1.1 ^{3,6} .0 ^{10,13} .0 ^{9,14}]ヘプタデカンジイル基	
メチルヘキサシクロ[8.6.1.1 ^{3,6} .0 ^{10,13} .0 ^{9,14}]ヘプタデカンジイル基	

【0028】また、 R^6 で表される炭素数1～12のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、ノル

ボルニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基等を好適なものとして挙げるができるが、これらだけに限定されるものではない。

【0029】次に、一般式(18)で表される、この重合体の合成方法について述べる。まず、一般式(19)

～(21)で表される単量体を用意する。これらの単量体は、この重合体の繰返し単位である一般式(15)、(16)、(17)の原材料である。なお、一般式(19)で表される単量体は、特開平8-259626号公報に記載されている合成法により、また、一般式(20)で表される単量体は、特開平6-28095号公報や特願平9-52678号公報に記載されている合成法により得ることができる。また、一般式(21)で表される単量体のうち、 R^6 で表される基が水素原子である単量体は、市販のものを用いることができる。これ

に対して、 R^6 で表される基がアルキル基であるものは、 R^6 で表される基が水素原子である単量体と対応するアルコール(例えば、メチル基の場合はメチルアルコール、エチル基の場合はエチルアルコール)を塩酸等の酸触媒を用いてエーテル化反応を行うことにより得ることができる。

【0030】

【化19】



【0031】式(19)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基、 R^2 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基である。

【0032】

【化20】



【0033】式(20)において、 R^3 は、水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基である。

【0034】

【化21】



【0035】式(21)において、 R^5 は、水素原子又はメチル基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基である。

任意に設定できる。ここで、この重合体の重量平均分子量を、1,000～500,000の範囲、より好ましくは、5,000～200,000の範囲に設定することが、重要である。この理由は、重量平均分子量が1,000以下であると、ガラス転移点が低くなり、フォトレジストとして扱い難くなるからであり、一方、重量平均分子量が500,000以上になると、基板上に均一な膜を形成することが難くなるからである。

【0036】次に、用意された3種類の単量体を適当な溶媒中で、適当な重合開始剤を用いて、この実施の形態の重合体を合成する。この重合体の好適な合成方法として一例を挙げれば、上述の3種類の単量体を、乾燥テトラヒドロフラン中、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下に置き、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のラジカル重合開始剤を加えて、50～70℃で0.5～12時間加熱攪拌した後、ジエチルエーテル等で再沈精製する。このようにして、一般式(18)で表される重合体を得られる。

【0038】このようにして合成された重合体を、酸 H^+ の存在下で、加熱すると、例えば、重合体中の一般式(17)で表される繰返し単位は、重合体中の一般式(15)～(17)で表される各繰返し単位と、それぞれ、反応式(22)～(24)に従って、アルコールや水を生成して結合する。それゆえ、この重合体は、酸存在下で架橋する性質がある。

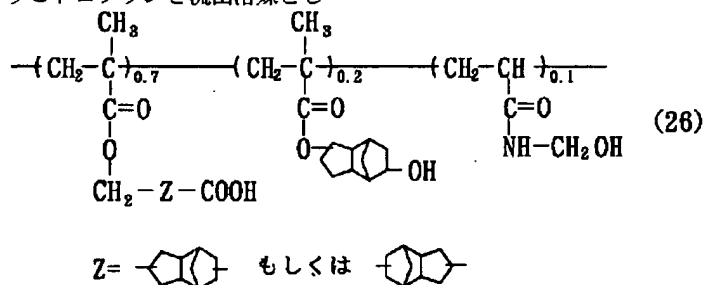
【0037】なお、この重合体の共重合比及び重量平均分子量は、一般式(19)～(21)で表される単量体の仕込み割合及びその他の重合条件を選定することで、

【0039】

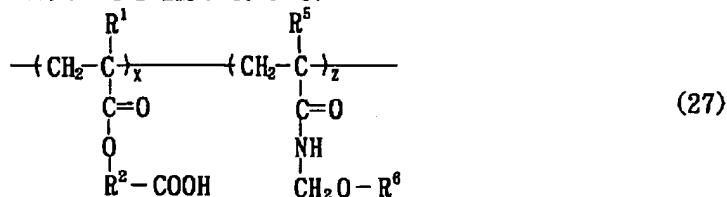
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^5 \\
 | \\
 \text{---CH}_2\text{---C---} \\
 | \\
 \text{C=O} \\
 | \\
 \text{NH---CH}_2\text{OR}^6 \\
 | \\
 \text{R}^2\text{---COH} \\
 | \\
 \text{O} \quad \parallel \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 | \\
 \text{C=O} \\
 | \\
 \text{---CH}_2\text{---C---} \\
 | \\
 \text{R}^1
 \end{array}
 &
 \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{H}^+}
 &
 \begin{array}{c}
 \text{R}^5 \\
 | \\
 \text{---CH}_2\text{---C---} \\
 | \\
 \text{C=O} \\
 | \\
 \text{NH---CH}_2 \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{R}^2\text{---C---} \\
 | \\
 \text{O} \quad \parallel \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 | \\
 \text{C=O} \\
 | \\
 \text{---CH}_2\text{---C---} \\
 | \\
 \text{R}^1
 \end{array}
 + \text{R}^6\text{OH} \quad (22)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OR}^6 \\ | \\ \text{R}^4-\text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} & \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{H}^+} & \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} + \text{R}^6\text{OH} \quad (23)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OR}^6 \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OR}^6 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array} & \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} & \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array} + 2\text{R}^6\text{OH} \quad (24)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{—(CH}_2\text{—CH)}_{0.4}\text{—(CH}_2\text{—CH)}_{0.55}\text{—(CH}_2\text{—CH)}_{0.05}\text{—} \\ \begin{array}{ccc} \text{C=O} & \text{C=O} & \text{C=O} \\ | & | & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{NH—CH}_2\text{OH} \\ | & | & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ | & | & | \\ \text{COOH} & \text{OH} & \end{array} \end{array} \quad (25)$$

ルアクリレート 5.77 g (0.026 mol)、N-メチロールアクリルアミド 0.22 g (0.0021 mol) (三共化成工業(株)製)、アゾビスイソブチロニトリル 0.31 g (0.0019 mol) をテトラヒド

ロフラン44mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60～65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(25)の構造を有する重合体(白色粉末)を7.6g得た(収率69%)。この重合体をブルカー製NMR(Nuclear Magnetic Resonance)装置(AMX400)により¹H-NMRスペクトルを測定し、重合比が40:55:5(x=0.4, y=0.55, z=0.05)であることを確認した。また、分子量をテトラヒドロフランを流出溶媒とし



【0047】ジムロート還流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート5g(0.018mol)、ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート1.21g(0.0052mol)、N-メチロールアクリルアミド0.23g(0.0023mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.17g(0.001mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60～65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(26)の構造を有する重合体(白色粉末)を4.7g得た(収率75%)。¹H-NMRスペクトル測定より重合体の組成比が、70:20:10(x=0.7, y=0.2, z=0.1)であることを確認した。また、



【0050】式(27)において、R¹、R⁵は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、R⁶は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、x、zは、繰返し単位の存在個数比を表し、x+z=1、0<x<1、0<z<1である。

【0051】この重合体は、第1の実施の形態で述べたと略同様の方法で合成される。合成された重合体を、酸

昭和電工(株)製GPCカラム(GPCKF-803)を用いて測定した結果、重量平均分子量は9000(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.97であった。

【0045】(第2の実施例)この形態の重合体の第2の実施例として、式(26)の構造を有する重合体を合成した。

【0046】

【化26】

重量平均分子量は17000(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.52であった。

【0048】◇第2の実施の形態(重合体)

この発明の第2の実施の形態として、化学増幅型ネガレジスト材料(ベース樹脂)として用いて好適な別の重合体について説明する。この重合体が、第1の実施の形態の重合体と異なるところは、一般式(16)で表される繰返し単位を廃し、一般式(15)、(16)で表される2つの繰返し単位から基本的に構成されている点である。すなわち、第2の実施の形態の重合体は、一般式(27)で表される。この重合体の重量平均分子量も、1,000～500,000に設定されている。

【0049】

【化27】

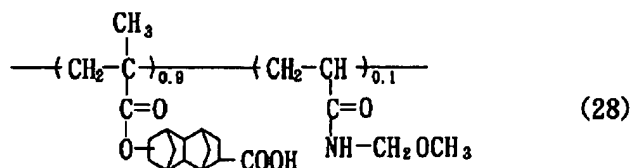
H⁺の存在下で、加熱すると、例えば、重合体中の一般式(17)で表される繰返し単位は、重合体中の一般式(15)、(17)で表される各繰返し単位と、それぞれ、反応式(22)、(24)に従って、アルコールや水を生成して結合する。それゆえ、この重合体も、酸存在下で架橋する性質がある。

【0052】(第3の実施例)次に、この発明の第3の実施例として、式(28)の構造を有する重合体を合成

した。

【0053】

【化28】



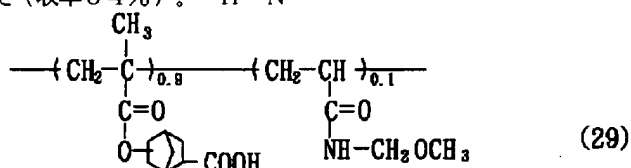
【0054】ジムロート環流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1².5¹⁷.1⁰]デシルメタクリレート5g(0.018mol)、N-メチロールアクリルアミド0.2g(0.0018mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.13g(0.00079mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(28)の構造を有する重合体(白色粉末)を3.3g得た(収率64%)。¹H-N

MRスペクトル測定より重合体の組成比が、90:10(x=0.9、y=0.1)であることを確認した。また、重量平均分子量は18100(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.6であった。

【0055】(第4の実施例)次に、この発明の第4の実施例として、式(29)の構造を有する重合体を合成した。

【0056】

【化29】



【0057】ジムロート環流管付き100mlナス型フラスコ中に、カルボキシノルボルニルメタクリレート5g(0.024mol)、N-メチロールアクリルアミド0.27g(0.0024mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.175g(0.0011mol)をテトラヒドロフラン25mlに溶解した。これをアルゴン雰囲気下にて60~65℃で3時間加熱した。この後、室温まで冷却後、ジエチルエーテル1リットルに注ぎ再沈精製を行った。析出した白色沈澱物をろ集後、12時間50℃で減圧乾燥を行うことにより、式(29)の構造を有する重合体(白色粉末)を2.75g得た(収率52%)。¹H-NMRスペクトル測定より重合体の組成比が、90:10(x=0.9、y=0.1)であることを確認した。また、重量平均分子量は17500(ポリスチレン換算)、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は2.46であった。

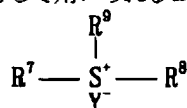
【0058】◇第3の実施の形態(化学増幅型ネガレジスト)

次に、この発明の第3の実施の形態として、化学増幅型ネガレジストについて説明する。この化学増幅型ネガレジストは、一般式(18)で表されるベース樹脂(上述の第1又は第2の実施の形態である重合体)と、180~220nmの短波長光による露光でプロトン酸H⁺を発生する光酸発生剤とを主要組成物として構成され、必

要に応じて、界面活性剤、色素、染料、安定剤、塗布性改良剤等の他の成分(性能調整剤)も微量に添加されている。これらの組成物は、フォトレジスト使用(塗布)前は、適当な有機溶媒中で溶解混合してフォトレジスト溶液として存在する。この実施の形態において、ベース樹脂と光酸発生剤との配合比率としては、これらベース樹脂と光酸発生剤との総量100重量部に対して、ベース樹脂の配合量が、70~99.8重量部、光酸発生剤の配合量が、0.2~30重量部となるのが好ましい。ベース樹脂の配合比率が70重量部未満となると、(言い換えれば、光酸発生剤の配合比率が30重量部を越えようと)、均一なフォトレジスト膜の形成が困難になると共に、現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるからであり、一方、ベース樹脂の配合比率が99.8重量部を越えようと、(言い換えれば、光酸発生剤の配合比率が0.2重量部未満になると)、光酸発生剤の配合比率が、0.2重量部未満となると、感度が著しく損なわれるからである。

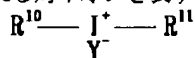
【0059】上記光酸発生剤の好適な例としては、一般式(30)で表されるスルホニウム塩化合物、一般式(31)で表されるヨードニウム塩化合物、一般式(32)で表されるスクシンイミド誘導体、一般式(33)で表されるジアゾ化合物、2、6-ジニトロベンジルエステル類、及びジスルホン化合物等を挙げることができ

る。これらの光酸発生剤は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩化合物としては、例えば、ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry)、第43巻、第15号、第3055頁～第3058頁(1978年)に記載されているJ. Vクリベロ (J.V.Crivello) 等のトリフェニルスルホニウム塩誘導体、特開平7-28237号公報で開示されたシクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のアルキルスルホニウム塩誘導体、特開平8-27102号公報で開示されたβ-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等の橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物を挙げることができる。また、光酸発生剤として用いられるヨードニウ



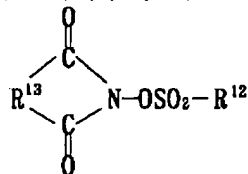
(30)

【0061】式(30)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキシ脂環基、2-オキシ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $Z-SO_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオ



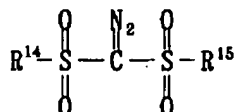
(31)

【0063】式(31)において、 R^{10} 、 R^{11} は、アルキル置換、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、脂環基、橋かけ環式炭化水素基、2-オキシ脂環基、2-オキシ橋かけ環式炭化水素基又はアルキル基を表し、また、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $Z-SO_3^-$ で表される対イオンを表す。対イオン $Z-S$



(32)

【0065】式(32)において、 R^{12} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキル基、アルキル又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表し、また、 R^{13} は、ハロゲン置換又は無置換のアルキレン基、アルキル置換又は



(33)

【0067】式(33)において、 R^{14} 、 R^{15} ：各々独立にアルキル基、アルキル、ハロゲン置換又は無置換の芳香族基、アルキル基、脂環式炭化水素基、橋かけ

ム塩化合物としては、ジャーナル・オブ・ザ・ポリマー・サイエンス (Journal of the Polymer Science)、第56巻、第383頁～第395頁(1976年)に記載されているJ. Vクリベロ (J.V.Crivello) 等のジフェニルヨードニウム塩誘導体を挙げることができる。また、その他にも、2、6-ジニトロベンジルエステル類 [O. ナラマス (O.Nalamasu) 等、SPIEプロシーディング、第1262巻、第32頁(1990年)]、1、2、3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン [タクミ ウエノ等、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、第413頁～424頁(1990年)] ジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0060】

【化30】

$Z-SO_3^-$ において、 Z は、 $C_n F_{2n+1}$ (n は1～6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【0062】

【化31】

O_3^- において、 Z は、 $C_n F_{2n+1}$ (n は1～6)、アルキル基、アルキル置換又はハロゲン置換又は無置換の芳香族基を表す。

【0064】

【化32】

ハロゲン置換又は無置換の2価の芳香族基を表す。

【0066】

【化33】

環式炭化水素基を表す。

【0068】次に、この形態の実施に用いられる溶媒としては、この化学増幅型レジストの各組成物を十分に溶

解し、その溶液が、スピナ塗布法等で、基板上に均一なレジスト塗布膜を形成できる有機溶媒である限り、いかなる溶媒でも良く、好適な具体例を示せば、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールジメチルエーテル等を挙げることができる。

【0069】この形態の化学増幅型レジストを用いて、微細なレジストパターンを得るには、まず、図1(a)に示すように、この化学増幅型レジストをシリコンウェハ等の基板1上にスピナ塗布してフォトレジスト薄膜2を形成し、続いて、60~170℃、30~240秒間、ホットプレート等の加熱手段を用いてプリベーク処理する。これにより、フォトレジスト膜2中の有機溶媒が蒸発除去されて、フォトレジスト膜が固化する。次に、同図(b)に示すように、ArFエキシマレーザ光(193.4nm)等の短波長光をレチクル(又はフォトマスク)3に通して、フォトレジスト膜2を選択的に

露光すると、露光された領域2a、2aにおいて光酸発生剤から酸H⁺が生成する。露光後、引き続き、フォトレジスト膜2を加熱(PEB)処理すると、フォトレジスト膜2の露光領域2a、2aでは、酸H⁺が触媒となって、ベース樹脂の架橋反応が進行する(同図(c))。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ現像液を用いて現像する。この現像では、同図(d)に示すように、架橋反応が進行していないフォトレジスト膜2の未露光領域2b、2bは溶解除去されるが、架橋反応が進行したフォトレジスト膜2の未露光領域2b、2bは現像液中に溶解しないので、この現像により、ネガ型のレジストパターン4が形成される。この形態の化学増幅型ネガレジストを構成するベース樹脂は、一般式(18)から明らかにように、脂環基(橋かけ環式炭化水素基)を有しているため、高いドライエッチング耐性が得られる一方、ベンゼン環を有していないため、180~220nmの短波長光に対しても、透明性が高い。それゆえ、この実施の形態の化学増幅型レジストによれば、ArFエキシマレーザ光等の短波長光(180~220nm)に対しても、高い透明性を有すると共に、高いドライエッチング耐性を発揮できる。

【0070】次に、この形態の化学増幅型ネガレジストのより具体的な実施の形態(実施例)について説明する。

(第5の実施例)この発明の第5の実施例として、下記の組成(a1)、(b1)、(c1)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。この調整及び以下の実施はイエローランプの照明の下で行った(以下の実施例において同様)。

(a1) 第1の実施例として示した、式(25)の構造を有する重合体

4.75g

(b1) β-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホナート

0.25g

(c1) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、この化学増幅型ネガレジストを0.2μmテロンフィルタにてろ過した後、3インチ石英基板の上にスピナ回転塗布し、得られたフォトレジスト塗布膜を、100℃のホットプレート上で約60秒間加熱して、乾燥固化した。なお、フォトレジストの膜厚は、スピナの回転速度(rpm)等で制御できる。このように形成された膜厚0.5μmのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレー

ザ光を照射したら、ArFエキシマレーザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5μmフォトレジスト膜に対する透過率は、55%であった。この測定結果から、この化学増幅型ネガレジストは、ArFエキシマレーザ光によるパターンニングのために十分な透明性を有することが確認できた。

【0071】(第6の実施例)この発明の第6の実施例として、下記の組成(a2)、(b2)、(c2)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

(a2) 第2の実施例として示した、式(26)の構造を有する重合体

4.75g

(b2) β-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホナート

0.25g

(c2) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜を形成した後、形成された膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレーザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ

(a3) 第3の実施例として示した、式(28)の構造を有する重合体

4.75g

(b3) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c3) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜を形成した後、形成された膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレーザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ

(a4) 第4の実施例として示した、式(29)の構造を有する重合体

4.75g

(b4) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c4) 乳酸エチル

33.5g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストに対するArFエキシマレーザ光の透過率を調べるために、上述の第5の実施例で示したと略同様の手順で、石英基板上に膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜を形成した後、形成された膜厚0.5 μ mのフォトレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザ光を照射したら、ArFエキシマレーザ光の中心波長(193.4nm)の膜厚0.5 μ mフ

(a5) 第1の実施例として示した、式(25)の構造を有する重合体

4.75g

(b5) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c5) 乳酸エチル

33.5g

【0075】次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストの解像力を調べるために、下記の手順に従って実験を行った。まず、この化学増幅型ネガレジストを0.2 μ mテトラオンフィルタにてろ過した後、基板の上にスピナ回転塗布し、得られたフォトレジスト塗布膜を、100℃のホットプレート上で約60秒間加熱して、膜厚0.5 μ mのフォトレジスト固化膜を形成した。次に、このフォトレジスト膜を窒素で充分パージされた密着型露光機中に設置し、さらに、このフォトレジスト膜の上に、石英板上にクロムで線幅0.2~1 μ mのラインアンドスペース(L/S)パターンが描かれたフォトマスクを密着させ、このフォトマスクを通して、フォトレジスト膜をArFエキシマレーザ光で露光した(このときの露光量は、略48mJ/cm²であった)。この後すぐに、露

オトレジスト膜に対する透過率は、43%であった。この測定結果から、この化学増幅型ネガレジストは、ArFエキシマレーザ光によるパターンニングのために十分な透明性を有することが確認できた。

【0072】(第7の実施例)この発明の第7の実施例として、下記の組成(a3)、(b3)、(c3)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

オトレジスト膜に対する透過率は、42%であった。この測定結果から、この化学増幅型ネガレジストも、ArFエキシマレーザ光によるパターンニングのために十分な透明性を有することが確認できた。

【0073】(第8の実施例)この発明の第8の実施例として、下記の組成(a4)、(b4)、(c4)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

オトレジスト膜に対する透過率は、44%であった。この測定結果から、この化学増幅型ネガレジストも、ArFエキシマレーザ光によるパターンニングのために十分な透明性を有することが確認できた。

【0074】(第9の実施例)この発明の第9の実施例として、下記の組成(a5)、(b5)、(c5)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

光済みのフォトレジスト膜を、100℃のホットプレート上で約60秒間加熱し、次いで、液温23℃、濃度0.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド(TMAH)水溶液に60秒間浸漬して現像を行い、フォトレジスト膜の未露光部分のみを溶解除去して、ネガ型のラインアンドスペース(L/S)パターンを得た。現像後、60秒間純水でリンス処理を行った。得られたネガ型のラインアンドスペース(L/S)パターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネガレジストの解像度が、0.275 μ mであることを確認できた。

【0076】(第10の実施例)この発明の第10の実施例として、下記の組成(a6)、(b6)、(c6)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

(a6) 第3の実施例として示した、式(28)の構造を有する重合体

4.75g

(b6) β -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

0.25g

(c6) 乳酸エチル

33.5g

【0077】次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストの解像力を調べるために、上述の第9の実施例で示したと略同様の手順に従って実験を行った。この例の実験条件が、第9の実施例のそれと異なるところは、ArFエキシマレーザ光による露光量を60mJ/cm²とした点、及びTMAH水溶液濃度を0.12wt%とした点である。このようにして得られたこの例のラインアンド

スペースパターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネガレジストの解像度が、0.4 μ mであることを確認した。

【0078】(第11の実施例)この発明の第11の実施例として、下記の組成(a7)、(b7)、(c7)からなる化学増幅型ネガレジストを調整した。

(a7) 第1の実施例として示した、式(25)の構造を有する重合体

4.95g

(b7) 4,4-ターシャルブチルジフェニルヨードニウムトリフルオロメタ

ンスルホネート

0.05g

(c7) 乳酸エチル

28.3g

次に、上記組成の化学増幅型ネガレジストの解像力を調べるために、上述の第9の実施例で示したと略同様の手順に従って実験を行った。この例の実験条件が、第9の実施例のそれと異なるところは、ArFエキシマレーザ光による露光量を6mJ/cm²とした点だけである。このようにして得られたこの例のラインアンドスペースパターンを顕微鏡で観察してみると、この例の化学増幅型ネガレジストの解像度が、0.3 μ mであることを確認できた。

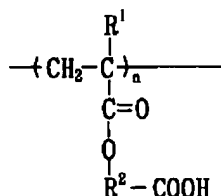
【0079】以上、この発明の実施例を図面により詳述してきたが、具体的な構成はこの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があってもこの発明に含まれる。例えば、レジストパターンを得る際の現像液は、上述のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)のアルカリ水溶液に限定されない。また、上述の実施例では、この発明の化学増幅型ネガレジストの薄膜に対して、ArFエキシマレーザ光を用いて露光した場合について述べたが、これに限らず、180nm~220nmの短波長光露光で

も、上述の実施例で述べたと略同様の効果を得ることができる。もちろん、この発明の化学増幅型ネガレジストは、220nm以上の長波長露光でも好適に用いることができる。また、上記光酸発生剤としては、180~220nmの短波長光による露光でプロトン酸H⁺を発生するものを用いたが、これに限定されない。例えば、180nm以下の短波長光の照射でプロトン酸H⁺を発生する光酸発生剤を用いるようにすれば、この発明の化学増幅型ネガレジストを、180nm以下の超短波長露光で用いることもできる。

【0080】また、化学増幅型ネガレジストのベース樹脂としては、一般式(18)又は(27)で表される重合体に代えて、一般式(34)~(37)で表される重合体を用いるようにしても、上述の実施の形態で述べたと略同様の効果を得ることができる。

【0081】

【化34】



(34)

式(34)において、R¹は水素原子又はメチル基、R²は、橋かけ環状炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。

【0082】

【化35】

$$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^4-\text{OH} \end{array} \quad (35)$$

式(35)において、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7~18のアルキレン基を表している。

$$\begin{array}{ccc} \text{R}^1 & & \text{R}^3 \\ | & & | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_x- & & -(\text{CH}_2-\text{C})_y- \\ | & & | \\ \text{C}=\text{O} & & \text{C}=\text{O} \\ | & & | \\ \text{O} & & \text{O} \\ | & & | \\ \text{R}^2-\text{COOH} & & \text{R}^4-\text{OH} \end{array} \quad (36)$$

式(36)において、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基を表している。また、 x 、 y は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。

【0084】
【化37】

$$\begin{array}{ccc} \text{R}^3 & & \text{R}^5 \\ | & & | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_v- & - & (\text{CH}_2-\text{C})_z- \\ | & & | \\ \text{C=O} & & \text{C=O} \\ | & & | \\ \text{O} & & \text{NH} \\ | & & | \\ \text{R}^4-\text{OH} & & \text{CH}_2\text{O}-\text{R}^6 \end{array} \quad (37)$$

式(37)において、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 は、橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7～18のアルキレン基、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表している。また、 y 、 z は、繰返し単位の存在個数比を表し、 $y+z=1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ である。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の構成の化学増幅型ネガレジストによれば、脂環基（橋かけ環式炭化水素基）を有しているため、高いドライエッチング耐性を得ることができ、一方、ベンゼン環を有していないため、180～220nmの短波長光に対しても、必要な透明性を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷)	識別記号	F I	ターマコード (参考)
G 0 3 F 7/038 H 0 1 L 21/027	6 0 1	G 0 3 F 7/038 H 0 1 L 21/30	6 0 1 5 0 2 R
(72)発明者 中野 嘉一郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内			
(72)発明者 長谷川 悦雄 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内			

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA09 AB16 AC04 AC08
AD01 BD42 BE00 BE07 BE10
BJ04 FA12 FA17
4J002 BG071 BG121 EB076 EB106
EQ006 EU016 EU026 EV296
FD206
4J100 AL08P AL08Q AM21Q AM21R
BA03Q BA03R BA04Q BA04R
BA05Q BA05R BA06Q BA06R
BA16P BC07P BC07Q BC08P
BC08Q BC09P BC09Q BC12P
BC12Q CA01 CA04 CA05
DA01 JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.